



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 02 621 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 31/16
B 01 L 3/02
G 01 G 17/06

②1 Aktenzeichen: 197 02 621.4
②2 Anmeldetag: 27. 1. 97
④3 Offenlegungstag: 30. 7. 98

I D S

DE 197 02 621 A 1

⑦1 Anmelder:
Wildanger, Hans-Jörg, 66333 Völklingen, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 38 01 218 A1
DE 29 25 317 A1
DE-OS 21 46 774
EP 03 49 437 A1
EP 4 03 964 A2

CHIPPERFIELD, John, R., WEBSTER, David, E.: A
Simple

Automatic Titrator Based on A Digital Balance.

In: Analytica Chimica Acta, 197, 1987, S.373-375;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Analyseautomat

⑤7 Der Analyseautomat soll ein oder mehrere Bestandteile
in einer automatisch zugeführten festen Probe quantitativ
mit hoher Genauigkeit bestimmen. Bisherige Systeme
sind dafür weniger geeignet.

Die zugeführte Probe wird gewogen, in dem ebenfalls ge-
wogenen Lösemittel aufgelöst, ein Teil dieser Lösung
ebenfalls durch Wägung genau festgelegt und in einem
Titrationssystem bestimmt.

Der Analyseautomat eignet sich dazu, einzelne Bestand-
teile in einer festen, löslichen Probe mit hoher Genauig-
keit quantitativ zu bestimmen.

DE 197 02 621 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Analyseautomaten, der fortlaufend in automatisch zugeführten Proben, z. B. aus einem kontinuierlichen Produktstrom, einen oder mehrere Bestandteile quantitativ analysiert. Dabei muß die möglichst repräsentative Probe eingewogen, in Lösemittel aufgelöst und davon ein genau bekannter Probenanteil in z. B. einen Titrierautomaten überführt werden. Dabei können das Verhältnis von eingewogener Masse und in das Analysegerät überführter Masse sowie die Genauigkeitsanforderungen sehr unterschiedlich sein.

Bislang bekannte Prozeßtitrationssysteme arbeiten meist mit einer volumetrischen Abmessung der zugeführten Probelösung. Dabei werden je nach zu dosierender Lösungsmenge und abhängig davon, ob immer gleiche oder variable Volumina dosiert werden sollen, Probegleichen, Überlaufpipetten oder Dosierspritzen mit den zugehörigen Ventilen verwendet. Nachteilig bei der volumetrischen Dosierung sind die Verfälschung durch oft unvermeidliche Gasblasen sowie die Notwendigkeit, die Dichte der Lösung, die von der Temperatur und der Zusammensetzung beeinflusst wird, in der Berechnung zu berücksichtigen.

Daneben werden auch Verfahren angewandt, bei denen im Unterschied zu der Titration, die die Absolutmenge des zu untersuchenden Stoffes bestimmt, die Konzentration in der Lösung ermittelt wird. Diese Verfahren sind jedoch weniger genau und meist mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden.

Der in den Patentansprüchen angegebenen Erfindung liegt das Problem zugrunde, in automatisch zugeführten Proben eine oder mehrere Komponenten automatisch mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, wobei ein kleiner Anteil der im Gerät durch Auflösen der festen Probe erzeugten Probelösung genau abgemessen, in das Titrationsgefäß überführt und dort titriert werden muß.

Diese Problem wird dadurch gelöst, daß das Aliquot der Probelösung, nachdem der Probenahmeschlauch gespült wurde, entweder in ein Zwischengefäß eingewogen und nachher komplett in das Titrationsgefäß überführt wird oder gleich in das Titrationsgefäß überführt wird und die dosierte Masse aus der Massenabnahme am Auflösegefäß ermittelt wird. Welches der beiden Systeme vorteilhafter ist, hängt von der im Titrationssystem benötigten Masse, der Auflösung der Waage am Auflösegefäß und der erforderlichen Genauigkeit ab.

Der mit der Erfindung erzielte Vorteil besteht insbesondere darin, daß von der zugeführten festen Probe nach der Auflösung in einem Lösungsmittel ein sehr genau bekanntes, von der Dichte und eventuellen Luftblasen unbeeinflusstes Aliquot, welches eine in einem weiten Bereich variable Menge des zu bestimmenden Bestandteils enthält, bestimmt werden kann.

Bei einem Analyseautomat nach Anspruch 4 kann mit einer Tropfenüberwachung eine höhere Genauigkeit erzielt werden.

Bei der Verwendung einer Kalibrierlösung zum Einstellen der Maßlösung ist es bei hohen Genauigkeitsanforderungen wichtig, daß die Kalibrierlösung mit den durch Temperaturschwankungen hervorgerufene Kondenswassertropfen zusammen homogenisiert werden kann. Dies erfolgt am einfachsten durch die in Anspruch 6 angegebene Drehung des Behälters um eine waagerechte Achse.

Bei der Titration ist für die genaue Endpunktbestimmung ein Überschuß an Maßlösung notwendig. Wenn die Maßlösung die einzige bedenkliche Komponente im Abwasser darstellt, bietet es sich bei einer Fällungstitration an, den Überschuß der Maßlösung mit einem Teil der Probelösung

auszufällen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Aufbau: Der Zuführtrichter 1 ist mit einer Absperrklappe 2 verschlossen. Darunter ist ein weiterer Trichter angeordnet, dessen Auslauf in das Auflösegefäß 3 mündet. Dieses ist auf einer Waage 4 befestigt. Über dem Auflösegefäß sind der Wasserzulauf 9 und der einfahrbare Rührer 5 angeordnet. Das Absaugrohr 6 und das Probenahmerohr 8 sind ebenfalls so angeordnet, daß sie in das Auflösegefäß 3 eingefahren werden können. Das Absaugrohr 6 ist mit einer Absaugpumpe 7 verbunden. Das Probenahmerohr 8 ist mit einer Peristaltikpumpe 10 und diese wieder mit der an einem beweglichen Arm 11 befestigten Dosierspitze verbunden. Ebenfalls an diesem Arm befestigt sind Dosierspitzen für Spülwasser und Kalibrierlösung. Das Spülwasser wird über ein Ventil 15, die Kalibrierlösung über eine Peristaltikpumpe 18 zugegeben. Der Vorratsbehälter für die Kalibrierlösung 19 ist um eine waagerechte Achse schwenkbar.

Der bewegliche Arm kann entweder über einem Abfluß 12 oder dem Einwaagegefäß 14 positioniert werden. Das Einwaagegefäß 14 ist auf einer zweiten Waage 13 befestigt. In das Einwaagegefäß 14 kann ein Absaugrohr 16 eingefahren werden. Dieses ist mit einer Peristaltikpumpe 17 verbunden. Diese fördert in das Titrationsgefäß 20. Das Titrationsgefäß 20 ist mit einem Rührer 22, einem einfahrbaren Absaugrohr 23 mit Absaugvorrichtung 24 sowie dem Titrierautomat 21 mit Meß- und Referenzelektrode, Dosierspritze, Umschaltventil und Vorratsbehälter für die Maßlösung versehen. Die Absaugvorrichtung 24 fördert die Abfalllösung in einen Fällbehälter 25. Dieser Fällbehälter ist mit einem Rührer versehen, in ihn mündet auch der Ablauf des Abflusses 12.

Nicht dargestellt ist der Rechner, der alle Funktionen des automatischen Ablaufs steuert.

Funktion: Vor der Analyse der über die Zuführung 1 zugeführten festen Probe bzw. in geeigneten Abständen wird die Maßlösung mit der Kalibrierlösung aus Behälter 19 eingestellt. Die Kalibrierlösung enthält den zu bestimmenden Stoff in einer genau bekannten Konzentration. Sie wird zweckmäßigerweise durch Einwiegen des möglichst reinen, in seinem Gehalt genau bekannten Stoffes und Auflösen in einer ebenfalls eingewogenen Menge reinen Wassers hergestellt. Durch die Kalibrierung wird nicht nur der Faktor der Maßlösung eingestellt, sondern auch eventuelle systematische Fehler der Titration ausgeglichen. Dazu sollen die Verhältnisse bei Kalibrierung und Bestimmung möglichst identisch sein. Es soll also etwa dieselbe Menge an zu bestimmendem Stoff im gleichen Volumen vorliegen.

Zunächst wird die Kalibrierlösung durch mehrfaches Drehen um die waagerechte Achse homogenisiert. Dadurch wird eine Konzentrationsänderung durch die Bildung von Kondenswassertropfen bei teilweise geleertem Behälter verhindert. Die Dosierspitzen an dem beweglichen Arm 11 werden über dem Abfluß 12 positioniert und mit der Peristaltikpumpe 18 wird der Schlauch mit frischer Kalibrierlösung gefüllt. Die Waage 13 wird tariert. Durch Umkehren der Förderrichtung der Pumpe wird ein eventuell an der Dosierspitze hängender Tropfen eingesaugt und der bewegliche Arm wird nun über dem Einwaagegefäß 14 positioniert. Nun fördert die Peristaltikpumpe 18 die benötigte Menge an Kalibrierflüssigkeit in das Einwaagegefäß 14. Die Pumpenrichtung wird kurz umgekehrt, um ein Nachtropfen zu vermeiden und für die spätere Berechnung die genaue dosierte Masse an der Waage ausgelesen.

Dann wird der Absaugarm 16 in das Einwaagegefäß 14 eingefahren. Mit der Peristaltikpumpe 17 wird der Inhalt des Einwaagegefäßes in das Titriergefäß 20 überführt. Formge-

bung und Materialwahl des Einwaagegefäßes 14 sind dahingehend optimiert, daß das Gefäß durch das bis dicht über den Gefäßboden eingefahrene Absaugrohr möglichst weitgehend entleert wird. Letzte Reste der Lösung des zu bestimmenden Stoffes werden durch mehrfaches Ausspülen mit Wasser aus Einwaagegefäß und Schlauch in das Titrationsgefäß 20 überführt. Die Füll- und Leervorgänge für das Einwaagegefäß 14 werden dabei durch das Massesignal der Waage 13 gesteuert.

In dem Titrationsgefäß 20 wird das der eingewogenen Masse an Kalibrierlösung äquivalente Volumen an Maßlösung bestimmt. Dazu werden von dem Titrierautomat 21 geeignete Volumeninkremente an Maßlösung zugegeben und die sich jeweils einstellende Gleichgewichtsspannung an einer für das zu bestimmende Ion selektiven Elektrode gemessen. Die Volumeninkremente können dabei entweder konstant oder variabel sein. Aus der sich dadurch ergebenden Titrationskurve wird dann der Äquivalenzpunkt berechnet.

Anschließend wird das Titrationsgefäß 20 durch die Absaugvorrichtung 24 mit dem einfahrbaren Absaugrohr 23 entleert und mehrfach mit Wasser gespült. Die Spülvorrichtung ist der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Der Ablauf der Absaugvorrichtung 24 endet in dem Füllbehälter 25. Dort wird der für die genaue Bestimmung des Äquivalenzpunktes benötigte Überschuß der Maßlösung durch Reaktion mit der aus dem Ablauf 12 stammenden Probe ausgefällt. Das danach nur noch mit unschädlichen Stoffen belastete Abwasser kann dann in die Kanalisation abgeleitet werden. Gegebenenfalls kann auch das Reaktionsprodukt zurückgewonnen werden.

Der zugeführte feste Probenstrom wird im Trichter 1 bei geschlossener Klappe 2 gesammelt. Er wird z. B. aus einem Produktstrom, der in einen Bahnwagen oder LKW verladen wird, mit einem geeigneten Probennehmer abgezweigt. Wenn nun eine Transporteinheit beladen ist, wird die gesammelte Probe durch Öffnen der Klappe 2 in das vorher tarierte Auflösungsegefäß 3 überführt. Die Klappe 2 wird wieder geschlossen und der Massewert der Waage 4 von der Steuerung übernommen. Zur zeitlichen Entkoppelung von Probenanfall und Analyse können auch mehrere mit einer Klappe versehene Trichter übereinander angeordnet sein.

Der Wasserzulauf 9 wird geöffnet und die vorgesehene Wassermasse hinzugefügt. Der Rührer 5 wird eingefahren und die Probe durch Rühren gelöst. Dann wird das Probenahmerohr 8 eingefahren und der Probenahmeschlauch mit Hilfe der Peristaltikpumpe 10 mit neuer Probelösung gespült, wobei sich die Dosierspitze über dem Abfluß 12 befindet. Die Waage 13 wird tariert. Durch Umkehren der Förderichtung der Pumpe wird ein eventuell an der Dosierspitze hängender Tropfen eingesaugt und der bewegliche Arm wird nun über dem Einwaagegefäß 14 positioniert. Nun fördert die Peristaltikpumpe 10 die benötigte Menge an Probelösung in den Einwaagebehälter 14. Die Pumprichtung wird kurz umgekehrt, um ein Nachtropfen zu vermeiden und für die spätere Berechnung die genaue dosierte Masse an der Waage abgelesen.

Wie bei der Kalibrierlösung wird dann die Probelösung in das Titrationsgefäß überführt, das Äquivalenzvolumen an Maßlösung bestimmt und das Titrationsgefäß gespült.

Anschließend werden Rührer 5 und Probenahmerohr 8 aus dem Auflösungsegefäß 3 ausgefahren, das Absaugrohr 6 in das Auflösungsegefäß eingefahren und mit der Fördervorrichtung 7 das Auflösungsegefäß entleert. Nach dem Ausfahren des Absaugrohrs 6 und dem Trieren der Waage kann ein neuer Zyklus beginnen.

Ein hoher Probendurchsatz wird dadurch erzielt, daß die einzelnen Teilsysteme die meiste Zeit unabhängig voneinander arbeiten können.

Aus dem Äquivalenzvolumen für Kalibrierlösung und Probe errechnet sich mit den bekannten Werten für Probenmasse, Auflösungswasser, eingewogener Probelösung und eingewogener Kalibrierlösung bekannter Zusammensetzung der Gehalt der Probe.

Patentansprüche

1. Analyseautomat, bestehend aus dem mit einer Wägevorrichtung ausgestatteten Auflösungsegefäß mit Rühr- und Entleervorrichtung zur Einwaage von Stoffgemisch und Lösemittel, Aliquotierungsvorrichtung, Titrierautomat mit Titrierzelle sowie einer Steuerung, **dadurch gekennzeichnet**,

daß die Aliquotierungsvorrichtung aus folgenden Bauelementen besteht:

- einem mit einer weiteren Wägevorrichtung versehenen Einwägebehälter,
- einer Füllvorrichtung, mit der der Einwägebehälter mit einem Aliquot der Lösung aus dem Auflösungsegefäß gefüllt wird,
- einer Entleervorrichtung, mit der der Inhalt des Einwägebehälters vollständig in die Titrierzelle überführt wird.

2. Analyseautomat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllvorrichtung aus einer mit einer Transportvorrichtung über den Einwägebehälter oder einem Abfluß positionierbaren Dosierspitze, einer Fördereinrichtung und einem in das Auflösungsegefäß einfahrbaren Probenahmerohr oder einem mit dem Auflösungsegefäß fest verbundenen flexiblen Schlauch besteht.

3. Analyseautomat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entleervorrichtung aus einem in den Einwägebehälter einfahrbaren Absaugrohr, einer Fördereinrichtung und einer in der Titrierzelle angeordneten Dosierspitze besteht.

4. Analyseautomat, bestehend aus dem mit einer Wägevorrichtung ausgestatteten Auflösungsegefäß mit Rühr- und Entleervorrichtung zur Einwaage von Stoffgemisch und Lösemittel, Aliquotierungsvorrichtung, Titrierautomat mit Titrierzelle sowie einer Steuerung, dadurch gekennzeichnet, daß die Aliquotierungsvorrichtung aus einem in das Auflösungsegefäß einfahrbaren Probenahmerohr oder einem mit dem Auflösungsegefäß fest verbundenen flexiblen Schlauch, einer Fördereinrichtung und einer in der Titrierzelle angeordneten Dosierspitze besteht, wobei das zur Bestimmung gelangende Aliquot aus der Masseänderung an der Wägeeinrichtung bestimmt wird.

5. Analyseautomat nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tropfenbildung oder der Tropfenfall an der Dosierspitze mit einer geeigneten Vorrichtung überwacht wird.

6. Analyseautomat nach Anspruch 1 oder 4, mit einem Vorratsbehälter für die Kalibrierlösung, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorratsbehälter zur Homogenisierung um eine waagerechte Achse gedreht werden kann.

7. Analyseautomat nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Ablauf des Triergefäßes in einen Mischbehälter überführt wird, wo er mit überschüssiger Probelösung zur vollständigen Fällung des bei der Titration im Überschuß eingesetzten Fällungsreagenzes gemischt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

